



68-01
JC903 U.S. PTO
09/717894
11/21/00

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 56 599.6

Anmeldetag: 25. November 1999

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von entsäuerten Triglyceriden

IPC: C 11 B, C 12 P

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

Patentanmeldung
C 2109

Verfahren zur Herstellung von entsäuerten Triglyceriden

23. November 1999

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der oleochemischen Rohstoffe und betrifft ein Verfahren zur enzymatischen Entsäuerung von natürlichen Fetten und Ölen.

Stand der Technik

Native Fette und Öle enthalten üblicherweise als Folge von enzymatischen Abbaureaktionen beträchtliche Mengen an Fettsäuren, wobei der Gehalt zwar je nach Ursprung und Vorgeschichte in einem weiten Bereich schwanken kann, jedoch praktisch immer oberhalb von 3 Gew.-% liegt. Diese freien Fettsäuren erweisen sich bei den unterschiedlichen Verfahren zur Weiterverarbeitung der Triglyceride, insbesondere bei der Niederdruckumesterung zur Herstellung von Fettsäuremethylestern als störend. Üblicherweise kommt man daher nicht umhin, die Fettsäuren durch Raffination oder Vorveresterung mit niederen Alkoholen in Alkyl- oder Glycerinester umzuwandeln. Dies ist jedoch mit einem erheblichen Aufwand an Zeit und Energie verbunden, zumal hohe Alkoholüberschüsse erforderlich und die notwendigen Katalysatoren nur schwer abzutrennen sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat daher darin bestanden, ein neues Verfahren zur Entsäuerung von Fetten und Ölen zur Verfügung zu stellen, welches frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von entsäuerten Fetten und/oder Ölen, bei dem man

- (a) technische Triglyceride mit Säurezahlen im Bereich von bis zu 60 in Gegenwart von Lipasen mit niederen aliphatischen Alkoholen behandelt und dabei ein Vorveresterungsprodukt herstellt, welches noch eine Säurezahl im Bereich von 0,5 bis 10 aufweist,
- (b) gegebenenfalls aus dem Vorveresterungsprodukt Wasser und nicht umgesetzten Alkohol abtrennt, und
- (c) das gegebenenfalls getrocknete Vorveresterungsprodukt unter erneuter Zugabe von niederen aliphatischen Alkoholen einer Nachveresterung unterwirft, in deren Verlauf die Säurezahl der Ausgangsstoffe bis auf Werte im Bereich von 0,1 bis 0,5 abgesenkt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens die Säurezahlen auch besonders saurer Fette und Öle rasch, zuverlässig sowie mit geringem technischen Aufwand auf Werte unterhalb von 0,5 reduziert werden können, wodurch sich derartig raffinierte Ausgangsstoffe vorzüglich, d.h. ohne weitere Reinigung in die Niederdruckumesterung einsetzen lassen, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A1 3932514 beschrieben wird.

Triglyceride

Die Auswahl der zu entsäuernden Fette und Öle ist an sich unkritisch. Üblicherweise werden Triglyceride eingesetzt, die der Formel (I) folgen,



in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 24, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen stehen. Herstellungsbedingt enthalten die Ausgangsstoffe nennenswerte Mengen an freien Fettsäuren, so daß sie Säurezahlen bis hin zu 60 und vorzugsweise im Bereich von 15 bis 50 aufweisen. Als Folge der partiellen Verseifung können in den Triglyceriden auch korrespondierende Mengen an Partialglyceriden, also Mono- und Diglyceriden enthalten sein. Obschon das erfindungsgemäße Verfahren auch auf synthetische Triglyceride angewendet werden kann, konzentriert es sich doch auf natürliche Fette und Öle, wie beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Olivenöl, Olivenkernöl, Sonnenblumenöl alter und neuer Züchtung, Rapsöl alter und neuer Züchtung, Leinöl, Sojaöl, Rindertalg und Fischöl. Vorzugsweise wird es jedoch auf technische Kokosöle angewendet, die Säurezahlen im Bereich von 15 bis 60 aufweisen. Kommen nur schwach saure Fette und Öle zum Einsatz, kann man in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Säurezahl durch Zugabe von freien Fettsäuren, beispielsweise Raffinationsfettsäuren, bis zu einem Maximum

von 60, vorzugsweise von 20 künstlich anheben. Auf diese Weise wird die Menge an Alkylester optimiert und das Verfahren besonders wirtschaftlich.

Aliphatische Alkohole

Als niedere aliphatische Alkohole, die den Triglyceriden während der Vor- und der Nachveresterung zugemischt werden, kommen grundsätzlich solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, also beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol sowie die isomeren Butanole in Frage. Die entsäuerten Triglyceride werden jedoch üblicherweise zu den Fettsäuremethylestern umgeestert, welche dann zu den Fettalkoholen hydriert werden. Dem entsprechend ist der bevorzugte Alkohol Methanol. Die Mengen an Alkohol, die den Triglyceriden in den Stufen (a) und (c) zugesetzt werden, richten sich selbstverständlich nach der Säurezahl der Fette und Öle, d.h. nach der Menge an Fettsäuren, die für eine Veresterung zur Verfügung stehen. Aus Gründen des Massenwirkungsgesetz werden die Alkohole in gewissem Überschuß eingesetzt, so daß sich in der Praxis eine Zusatzmenge von 1 bis 10 und vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% Alkohole - bezogen auf die Triglyceride - in jeder der beiden Stufen bewährt hat.

Lipasen

Der Einsatz von Lipasen zur Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen ist hinreichend bekannt. Aus dem umfangreichen Stand der Technik sei an dieser Stelle nur exemplarisch auf die beiden Aufsätze in **J.Am.Oil.Chem.Soc.** **65**, 927 (1988) und **ibid.** **71**, 927 (1994) verwiesen. Die Verminderung der Säurezahl durch Vorveresterung mit Glycerin ist Gegenstand der japanischen Patentanmeldung **JP Hei 04/183396**. Die Auswahl der für die Vor- und Nachveresterung eingesetzten Lipasen ist ebenfalls wenig kritisch. Grundsätzlich kommen für diesen Zweck alle aus der Literatur bekannten Vertreter, wie beispielsweise *Candida cylindracea*, *Aspergillus niger* oder *Pseudomonas fluorescens* in Frage. Als besonders effektiv hat sich jedoch die Lipase *Candida antarctica* bewährt. Die Einsatzmenge der Lipasen kann 0,5 bis 5 und vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% - bezogen auf die Triglyceride - betragen, wobei man bis zu einer Menge von 4 Gew.-% eine annähernd lineare Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

Vor- und Nachveresterung

Vor- und Nachveresterung können in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Die sauren Fette und Öle werden mit der Lipase und den niederen Alkoholen vermischt und gegebenenfalls gerührt. Die Temperatur der Vorveresterung kann dabei 10 bis 50 °C betragen, liegt aber vorzugsweise bei 20 bis

40 °C. Hat das Produkt eine Säurezahl im Bereich von 0,5 bis 10 erreicht, was durch Probennahme leicht festzustellen ist, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung das gebildete Reaktionswasser abgetrennt, um in der Nachveresterung das Gleichgewicht weiter auf die Seite der Produkte verschieben zu können. Dabei wird gleichzeitig wenigstens ein Teil des noch nicht umgesetzten Alkohols mitentfernt, welcher jedoch später nach Aufarbeitung in die Reaktion zurückgeführt werden kann. Man kann auf die Entwässerung verzichten, sofern die Menge an Enzym ausreichend hoch ist und beispielsweise um 4 Gew.-% beträgt. Unter diesen Bedingungen fallen Vor- und Nachveresterung zusammen. Anschließend wird der gegebenenfalls zuvor entwässerten Mischung eine zweite Menge des Alkohols zugegeben. Die Nachveresterung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die Vorveresterung und ist beendet, sobald die gewünschte Säurezahl erreicht wird. Die geringen Mengen an Wasser, welche sich bei der Nachveresterung gebildet haben, können zusammen mit dem nicht umgesetzten Alkohol und der Lipase im Endprodukt verbleiben, da sie bei der sich anschließenden Niederdruckumesterung nicht stören.

Beispiele

Beispiel 1. Rohes Kokosöl mit einer Säurezahl von 8,2 wurde - bezogen auf das Triglycerid - mit 2 Gew.-% handelsüblicher Lipase vom Typ *Candida antarctica* (Novozym® 435) und - ebenfalls bezogen auf das Triglycerid - 5 Gew.-% Methanol versetzt und bei 30 °C gerührt. Nach 1 h wurde eine Säurezahl von 1,05 erreicht. Anschließend wurde das Reaktionswasser zusammen mit dem nicht umgesetzten Alkohol im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Gemisch aus Kokosöl und Lipase mit weiteren 5 Gew.-% Methanol versetzt. Die Mischung wurde wiederum 1 h bei 30 °C gerührt und dabei nachverestert, wobei die Säurezahl bis auf 0,41 absank.

Beispiel 2. Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch 4 Gew.-% Lipase eingesetzt und auf eine intermediäre Abtrennung des Reaktionswassers verzichtet. Schon nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde eine Säurezahl von 0,5 erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von entsäuerten Fetten und/oder Ölen, bei dem man
 - (a) technische Triglyceride mit Säurezahlen im Bereich von bis zu 60 in Gegenwart von Lipasen mit niederen aliphatischen Alkoholen behandelt und dabei ein Vorveresterungsprodukt herstellt, welches noch eine Säurezahl im Bereich von 0,5 bis 10 aufweist,
 - (b) gegebenenfalls aus dem Vorveresterungsprodukt Wasser und nicht umgesetzten Alkohol abtrennt, und
 - (c) das gegebenenfalls getrocknete Vorveresterungsprodukt unter erneuter Zugabe von niederen aliphatischen Alkoholen einer Nachveresterung unterwirft, in deren Verlauf die Säurezahl der Ausgangsstoffe bis auf Werte im Bereich von 0,1 bis 0,5 abgesenkt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Triglyceride der Formel (I) einsetzt,



in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen stehen.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man synthetische und/oder natürliche Triglyceride einsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Kokosöl mit Säurezahlen im Bereich von 15 bis 60 einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den nicht entsäuerten Ausgangsstoffen Fettsäuren bis zu einer maximalen Säurezahl von 60 zumischt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als niederen aliphatischen Alkohol Methanol einsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Triglyceriden in den Stufen (a) und (c) jeweils 1 bis 10 Gew.-% Alkohole - bezogen auf die Triglyceride - zusetzt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Lipase *Candida antarctica* einsetzt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Lipasen in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Triglyceride - einsetzt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Vor- und die Nachveresterung jeweils bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 50 °C durchführt.

Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von entsäuerten Fetten und/oder Ölen, bei dem man

- (a) technische Triglyceride mit Säurezahlen im Bereich von bis zu 60 in Gegenwart von Lipasen mit niederen aliphatischen Alkoholen behandelt und dabei ein Vorveresterungsprodukt herstellt, welches noch eine Säurezahl im Bereich von 0,5 bis 10 aufweist,
- (b) gegebenenfalls aus dem Vorveresterungsprodukt Wasser und nicht umgesetzten Alkohol abtrennt, und
- (c) das gegebenenfalls getrocknete Vorveresterungsprodukt unter erneuter Zugabe von niederen aliphatischen Alkoholen einer Nachveresterung unterwirft, in deren Verlauf die Säurezahl der Ausgangsstoffe bis auf Werte im Bereich von 0,1 bis 0,5 abgesenkt wird.